

09/914141

JU

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/9178

REC'D 16 FEB 2001

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年12月27日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第371173号

出 願 人

Applicant(s):

ポリプラスチック株式会社
大塚化学株式会社

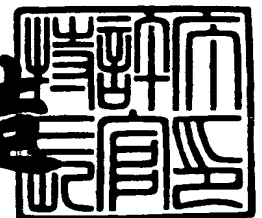
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2001年 1月19日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3113975

【書類名】 特許願

【整理番号】 P990158

【提出日】 平成11年12月27日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/02
C08G 64/00
C08G 8/00
C01B 21/097

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市宮島9 7 3 番地 ポリプラスチック株式会社内

【氏名】 原科 初彦

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市宮島9 7 3 番地 ポリプラスチック株式会社内

【氏名】 中根 敏雄

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士市宮島9 7 3 番地 ポリプラスチック株式会社内

【氏名】 山田 真也

【発明者】

【住所又は居所】 徳島市川内町加賀須野4 6 3 大塚化学株式会社徳島研究所内

【氏名】 多田 祐二

【特許出願人】

【識別番号】 390006323

【氏名又は名称】 ポリプラスチック株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000206901

【氏名又は名称】 大塚化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090686

【弁理士】

【氏名又は名称】 鯨田 充生

【電話番号】 06-6361-6937

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009829

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9404349

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

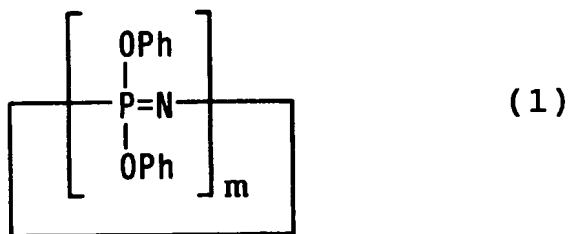
【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ホスファゼン化合物及びフェノール系樹脂を含有する難燃剤とポリアルキレンテレフタレート樹脂とで構成された組成物であって、前記ホスファゼン化合物が、下記の（１）環状フェノキシホスファゼン化合物、（２）鎖状フェノキシホスファゼン化合物、及び（３）架橋フェノキシホスファゼン化合物から選ばれた少なくとも一種である難燃性樹脂組成物。

（１）環状フェノキシホスファゼン化合物

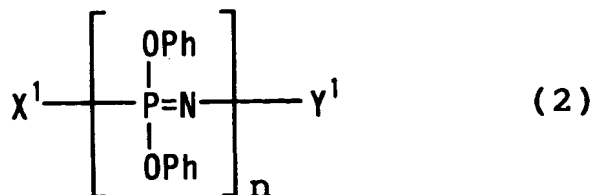
【化 1】



（式中 m は 3 ～ 25 の整数を示す。Ph はフェニル基を示す。）

（２）鎖状フェノキシホスファゼン化合物

【化 2】



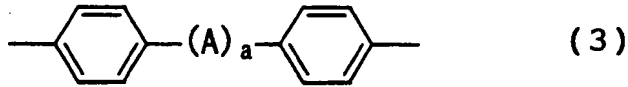
〔式中 X¹ は基 -N=P(OPh)₃ 又は基 -N=P(O)OPh を示し、Y¹ は基 -P(OPh)₄ 又は基 -P(O)(OPh)₂ を示す。n は 3 ～ 10, 000 の整数を示す。Ph は前記式（１）と同様である。〕

（３）架橋フェノキシホスファゼン化合物

前記環状フェノキシホスファゼン化合物（１）及び鎖状フェノキシホスファゼン化合物（２）から選ばれた少なくとも 1 種のフェノキシホスファゼン化合物が

、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基及び一般式(3)

【化3】



〔式中Aは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 又は $-\text{O}-$ を示す。aは0又は1を示す。〕で表されるビスフェニレン基から選ばれた少なくとも1種の架橋基で架橋された化合物であって、この架橋基の割合が、フェノキシホスファゼン化合物(1)、(2)中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9モル%であり、かつ分子内にフリーの水酸基がない化合物

【請求項2】 ポリアルキレンテレフタレート樹脂が、ポリエチレンテレフタレート又はポリブチレンテレフタレートである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 ホスファゼン化合物とフェノール系樹脂との割合(ホスファゼン化合物/フェノール系樹脂)が、20/80～80/20(重量比)である難燃剤を、ポリアルキレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、5～80重量部用いる請求項1記載の組成物。

【請求項4】 さらに窒素含有難燃剤及び/又は炭化性樹脂を含む請求項1記載の組成物。

【請求項5】 さらに、酸化防止剤、ドリップング防止剤及び充填剤から選ばれた少なくとも一種を含む請求項1記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリアルキレンテレフタレート樹脂の難燃性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート樹脂は、優れた機械的特性、電気的特性、耐候性、耐水性、耐薬品性及耐溶剤性を有する。このため、エンジニアリングプラスチックとして電気・電子部品、機械機構部品

、自動車部品など種々の用途に利用されている。一方、これらの樹脂には、利用分野が拡大するにつれ、安全上、難燃性であることが要求される。一般的には、樹脂に、ハロゲン化合物やアンチモン化合物を用いた難燃剤を添加することにより、難燃化する方法が知られている。

【0003】

特開平 10-168297 号公報には、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ホスフェート系の有機リン系難燃剤で構成された難燃性樹脂組成物が開示されている。特開平 10-195283 号公報には、特定の構造を有するリン酸エステルと、ノボラック型フェノール樹脂と、鉄、コバルト、ニッケル又は銅などの特定の金属の酸化物とを適量組み合わせで難燃化したポリエステル樹脂組成物が開示されている。しかし、リン酸エステル系難燃剤は、有害なハロゲンを含まないものの、ハロゲン系難燃剤と比較して、難燃性が劣るため、多量の難燃剤を必要とする。このため、ブリードアウトや樹脂の機械的特性の低下を引き起こし、難燃性ととも、機械的特性を向上させることができない。

【0004】

また、特開平 11-181268 号公報には、芳香族ポリカーボネート系樹脂と熱可塑性ポリエステル系樹脂とを 90/10～50/50（重量比）で含有する樹脂 100 重量部に対して、ホスファゼン化合物 1.5～15 重量部と、タルクおよび／またはマイカ 0.5～30 重量部とを加えることにより、樹脂混合物を難燃化できることが開示されている。しかし、芳香族ポリカーボネートベースの樹脂組成物は、耐溶剤性に課題を有し、しかも成形時の熔融流動性に劣り、成形性が低下する。

【0005】

なお、特開平 11-181429 号公報では、特定のホスファゼン化合物（環状ホスファゼン化合物、直鎖状ホスファゼン化合物、前記環状及び／又は直鎖状ホスファゼン化合物が特定の基で架橋された架橋ホスファゼン化合物など）を難燃剤として用い、熱可塑性樹脂（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネートなど）又は熱硬化性樹脂（フェノール樹脂など）のいずれかを難燃化している。しかし、ポリエチレンテレフタレートやポリブ

チレンテレフタレートを難燃化する場合、前記ホスファゼン化合物単独では難燃性が不十分である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、ポリアルキレンテレフタレート樹脂の特性を低下させることなく、高度に難燃化された樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討した結果、フェノキシホスファゼン化合物とフェノール系樹脂とを組み合わせると、機械的特性を低下させることなくポリアルキレンテレフタレート樹脂を高度に難燃化できることを見出し本発明を完成した。

【0008】

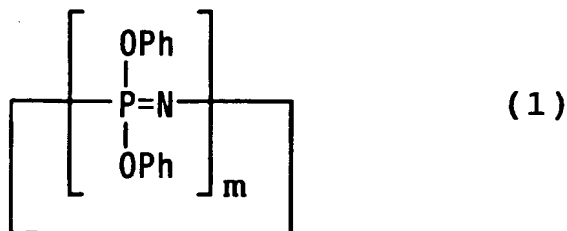
すなわち、本発明の難燃性樹脂組成物は、ホスファゼン化合物とフェノール系樹脂とを含有する難燃剤とポリアルキレンテレフタレート樹脂（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど）とで構成されている。前記ホスファゼン化合物は、下記の（１）環状フェノキシホスファゼン化合物、（２）鎖状フェノキシホスファゼン化合物、（３）架橋フェノキシホスファゼン化合物などである。

【0009】

（１）環状フェノキシホスファゼン化合物

【0010】

【化４】



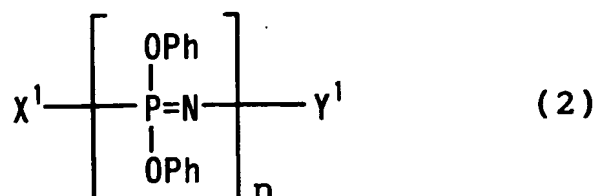
【0011】

(式中mは3～25の整数を示す。Phはフェニル基を示す。)

(2) 鎖状フェノキシホスファゼン化合物

【0012】

【化5】



【0013】

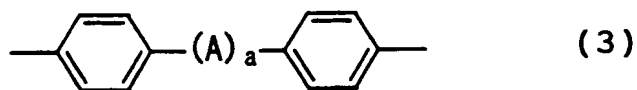
[式中 X^1 は基 $-N=P(OPh)_3$ 又は基 $-N=P(O)OPh$ を示し、 Y^1 は基 $-P(OPh)_4$ 又は基 $-P(O)(OPh)_2$ を示す。nは3～10, 000の整数を示す。Phは前記式(1)と同様である。]

(3) 架橋フェノキシホスファゼン化合物

前記環状フェノキシホスファゼン化合物(1)及び鎖状フェノキシホスファゼン化合物(2)から選ばれた少なくとも1種のフェノキシホスファゼン化合物が、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、*p*-フェニレン基及び一般式(3)

【0014】

【化6】



【0015】

[式中Aは $-C(CH_3)_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 又は $-O-$ を示す。aは0又は1を示す。]で表されるビスフェニレン基から選ばれた少なくとも1種の架橋基で架橋された化合物であって、この架橋基の割合が、フェノキシホスファゼン化合物(1)、(2)中の全フェニル基の総数を基準に50～99.9モル%であり、かつ分子内にフリーの水酸基がない化合物

難燃剤中のホスファゼン化合物とフェノール系樹脂との割合(ホスファゼン化

合物／フェノール系樹脂）は、20／80～80／20（重量比）であってもよく、ポリアルキレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、この難燃剤を5～80重量部用いてもよい。前記樹脂組成物は、さらに、窒素含有難燃剤、炭化性樹脂、酸化防止剤、ドリップング防止剤、充填剤などを含有していてもよい。

【0016】

【発明の実施の形態】

〔ポリアルキレンテレフタレート樹脂〕

ポリアルキレンテレフタレート樹脂としては、アルキレンテレフタレートを主成分（例えば、50～100重量％、好ましくは75～100重量％程度）とするホモポリエステル又はコポリエステルが挙げられる。ホモポリエステルには、例えば、ポリ1,4-シクロヘキサジメチレンテレフタレート（PCT）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレンテレフタレート（PPT）、ポリブチレンテレフタレート（PBT）などが含まれる。コポリエステルの共重合可能な単量体としては、（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコールなどのアルコール成分、アジピン酸、イソフタル酸などのカルボン酸成分などが挙げられる。これらポリアルキレンテレフタレートは、単独又は二種以上組み合わせて使用できる。好ましいポリアルキレンテレフタレート樹脂は、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリC₂₋₄アルキレンテレフタレートである。

【0017】

ポリアルキレンテレフタレート樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、 $5 \times 10^3 \sim 100 \times 10^4$ 、好ましくは $1 \times 10^4 \sim 70 \times 10^4$ 、さらに好ましくは $1.2 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4$ 程度の範囲から選択できる。

【0018】

ポリアルキレンテレフタレート樹脂は、慣用の方法、例えば、アルキレングリコールとテレフタル酸とを用いたエステル交換反応や直接エステル化法などにより製造できる。

【0019】

〔難燃剤〕

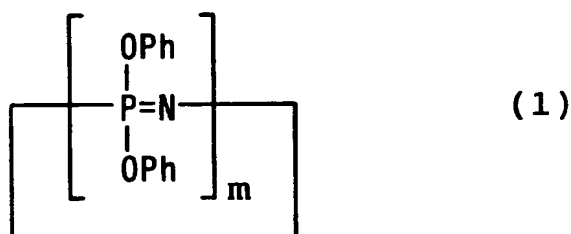
本発明の難燃剤は、ホスファゼン化合物（環状フェノキシホスファゼン化合物、鎖状フェノキシホスファゼン化合物、架橋フェノキシホスファゼン化合物など）とフェノール系樹脂とで構成されている。ホスファゼン化合物とフェノール系樹脂とで難燃剤を構成すると、ポリアルキレンテレフタレート樹脂を機械的特性の低下なく高度に難燃化できる。

【0020】

環状フェノキシホスファゼン化合物としては、下記一般式（1）で表される化合物が挙げられる。

【0021】

【化7】



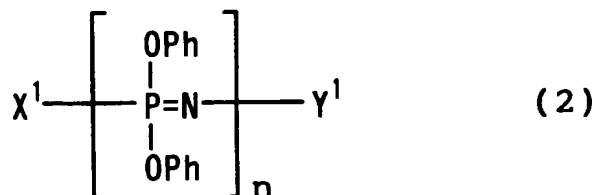
【0022】

（式中mは3～25の整数を示す。Phはフェニル基を示す。）

鎖状フェノキシホスファゼン化合物としては、下記一般式（2）で表される化合物が含まれる。

【0023】

【化8】



【0024】

〔式中X¹は基-N=P(OPh)₃又は基-N=P(O)OPhを示し、Y¹は基-P(OPh)₄又は基-P(O)(OPh)₂を示す。nは3～10、000

の整数を示す。Phは前記式(1)と同様である。]

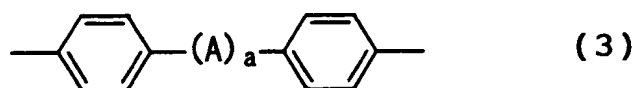
架橋ホスファゼン化合物としては、前記環状フェノキシホスファゼン化合物(1)及び鎖状フェノキシホスファゼン化合物(2)から選ばれた少なくとも1種のフェノキシホスファゼン化合物が、二価の架橋基で架橋された化合物が挙げられる。なお、前記架橋基で一組のフェノキシホスファゼン化合物を架橋する場合、一組のPh基に代えて、二価の架橋基が導入されている。

【0025】

二価の架橋基には、フェニレン基(ο-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基)、下記一般式(3)で表されるビスフェニレン基などが含まれる。なお、これら架橋基は単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0026】

【化9】



【0027】

[式中Aは-C(CH₃)₂-, -SO₂-, -S-又は-O-を示す。aは0又は1を示す。]

架橋基の割合は、フェノキシホスファゼン化合物(1)、(2)中の全フェニル基の総数を基準に50~99.9モル%程度である。

【0028】

なお、架橋フェノキシホスファゼン化合物は、分子内にフリーの水酸基を実質的に有していない。

【0029】

これらホスファゼン化合物は、単独又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0030】

一般式(1)及び(2)で表される環状及び鎖状フェノキシホスファゼン化合物は、例えば、H.R.Allcock著, "Phosphorus-Nitrogen Compounds", Academic Press, (1972)、J.E.Mark, H.R.Allcock, R.West著, "Inorganic Polymers",

Prentice-Hall International, Inc., (1992)等に記載されている方法で合成することができる。

【0031】

例えば、塩化リン（三塩化リン、五塩化リンなど）と、塩化アンモニウムと、必要に応じて塩素（特に、塩化リンとして三塩化リンを用いる場合）とを、塩素系溶媒中（クロロベンゼン、テトラクロロエタンなど）で反応することにより、一般式（1）のOPh基が塩素原子（Cl）で置換されかつmが3～25の整数で表される化合物（環状ジクロロホスファゼンオリゴマー）と、一般式（2）のOPh基が塩素原子で置換されかつnが3～25の整数で表される化合物（鎖状ジクロロホスファゼンオリゴマー）との混合物が得られる。このジクロロホスファゼンオリゴマー混合物の塩素原子を、アルカリ金属フェノレート（ナトリウムフェノレートなど）により、フェノールで置換することにより、一般式（1）及び（2）で表される環状及び鎖状フェノキシホスファゼン化合物を得ることができる。

【0032】

塩化リンと塩化アンモニウムとの反応の反応温度は、例えば、120～130℃程度である。

【0033】

ジクロロホスファゼンオリゴマー混合物は、必要に応じて、精製（蒸留、再結晶など）や重合（環状ジクロロホスファゼンオリゴマーの開環重合）してもよい。ジクロロホスファゼンオリゴマー混合物を精製することにより、環状のジクロロホスファゼンの単一物（ヘキサクロロシクロトリホスファゼン、オクタクロロシクロテトラホスファゼン、デカクロロシクロペンタホスファゼンなど）を取り出すことができる。このため、この単一物をフェノールで置換することにより、ヘキサフェノキシシクロトリホスファゼン、オクタフェノキシシクロテトラホスファゼン、デカフェノキシシクロペンタホスファゼン等の環状フェノキシホスファゼン化合物を得ることができる。

【0034】

一方、環状ジクロロホスファゼンオリゴマーを開環重合すると、一般式（2）

のOPh基が塩素原子で置換されかつnが3～10, 000の整数で表される化合物が得られる。このため、この化合物をフェノールで置換することにより、一般式(2)で表される鎖状フェノキシホスファゼン化合物を得ることができる。

【0035】

環状ジクロロホスファゼンオリゴマーの開環重合は、例えば、220～250℃に加熱することにより行うことができる。

【0036】

架橋フェノキシホスファゼン化合物は、前記環状ホスファゼン化合物(1)や鎖状ホスファゼン化合物(2)の製造方法において、ジクロロホスファゼンオリゴマーの塩素原子をフェノールで置換する代わりに、塩素原子を芳香族ジヒドロキシ化合物で置換(架橋)することにより製造できる。

【0037】

より詳細には、前記ジクロロホスファゼン化合物(環状ジクロロホスファゼンオリゴマー、鎖状ジクロロホスファゼンオリゴマーなど)と、フェノールのアルカリ金属塩と、芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩とを反応することにより(第一段目の反応)、ジクロロホスファゼン化合物の塩素原子のうち、一部がフェノールで置換され、一部が芳香族ジヒドロキシ化合物で置換され、一部が塩素原子のまま残存した部分置換体を得る。次いで、この部分置換体とフェノールのアルカリ金属塩とを反応させることにより(第二段目の反応)、架橋フェノキシホスファゼン化合物を得ることができる。このようにして得られた架橋フェノキシホスファゼン化合物では、芳香族ジヒドロキシ化合物のヒドロキシル基が全てジクロロホスファゼン化合物と反応しているため、フリーの水酸基が残存することはない。

【0038】

芳香族ジヒドロキシ化合物としては、分子内に1又は2個以上のベンゼン環を有し、かつ2個のヒドロキシル基を有する化合物、より具体的には、前記架橋基(o-フェニレン基、m-フェニレン基、p-フェニレン基、一般式(3)で表される基)を有する化合物が使用できる。好ましい芳香族ジヒドロキシ化合物には、レゾルシノール、ハイドロキノン、カテコール、4,4'-イソプロピリデ

ンジフェノール（ビスフェノール-A）、4, 4'-スルホニルジフェノール（ビスフェノール-S）、4, 4'-チオジフェノール、4, 4'-オキシジフェノール、4, 4'-ジフェノール等を挙げることができる。芳香族ジヒドロキシ化合物は、1種を単独で使用、又は2種以上を併用することができる。

【0039】

アルカリ金属塩を構成するアルカリ金属としては、ナトリウム、カリウム、リチウムなど、好ましくはナトリウム、リチウムが例示できる。

【0040】

第一段目の反応において、フェノールのアルカリ金属塩及び芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩の使用量は、合計量で、ジクロロホスファゼンオリゴマーの塩素量を基準として、通常、0.05～0.9当量程度、好ましくは0.1～0.8当量程度である。アルカリ金属塩の使用量が0.05当量より著しく小さいと、架橋の程度が不十分になる。一方、使用量が0.9当量より大幅に大きくなると、架橋フェノキシホスファゼン化合物に、フリーの水酸基（ジヒドロキシ化合物の片端ヒドロキシル基）が導入される。

【0041】

芳香族ジヒドロキシ化合物のアルカリ金属塩とフェノールのアルカリ金属塩との割合は特に制限されず、広い範囲から適宜選択でき、通常、前者／後者＝1／2000～1／4（モル比）程度である。前記割合が1／2000より著しく小さいと、架橋の程度が不十分である。一方、前記割合が1／4より大幅に大きくなると、架橋が進みすぎて、架橋フェノキシホスファゼン化合物の溶解性や融解性が低下し、樹脂への分散性が不十分になる。

【0042】

第一段目の反応は、溶媒（トルエンなどの芳香族炭化水素類、クロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素類等）中で行ってもよい。

【0043】

第一段目の反応の反応温度は、通常、室温～150℃程度である。

【0044】

第二段目の反応において、フェノールのアルカリ金属塩の使用量は、ジクロロ

ホスファゼンオリゴマーの塩素量を基準として、通常 1 ～ 1.5 当量程度、好ましくは 1 ～ 1.2 当量程度である。

【 0 0 4 5 】

ホスファゼン化合物の割合は、ポリアルキレンテレフタレート樹脂 100 重量部に対して、例えば、1 ～ 40 重量部、好ましくは 1 ～ 30 重量部程度、さらに好ましくは 5 ～ 25 重量部程度である。

【 0 0 4 6 】

フェノール系樹脂としては、フェノール残基を構成単位とする種々の樹脂が使用でき、例えば、ノボラック樹脂が挙げられる。ノボラック樹脂としては、フェノール類（フェノール、クレゾール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ブチルフェノール、オクチルフェノールなどの C_{1-10} アルキル基が置換したフェノール、シアノフェノールなど）とアルデヒド類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドなど、特にホルムアルデヒド）との反応から得られる化合物が含まれる。

【 0 0 4 7 】

フェノール類とアルデヒド類との縮合反応は、通常、無機酸（塩酸、硫酸など）や有機酸（p-トルエンスルホン酸、シュウ酸など）などの酸触媒の存在下で行われる。フェノール類とアルデヒド類との割合は、前者／後者 = 1 / 0.6 ～ 1 / 1（モル比）程度である。

【 0 0 4 8 】

フェノール系樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。好ましいフェノール系樹脂は、フェノールノボラック樹脂である。

【 0 0 4 9 】

なお、フェノール系樹脂のフェノール性水酸基は、必要に応じてその一部又は全部が、リン酸、リン酸エステルなどのリン化合物で変性されていてもよい。

【 0 0 5 0 】

フェノール系樹脂の数平均分子量は、特に制限されず、例えば、300 ～ 5×10^4 程度、好ましくは 300 ～ 1×10^4 程度、さらに好ましくは 300 ～ 8,000 程度の範囲から選択できる。

【 0 0 5 1 】

これら難燃剤に用いるフェノール系樹脂の割合は、例えば、ポリアルキレンテレフタレート樹脂 1 0 0 重量部に対して、1 ~ 4 0 重量部程度、好ましくは 1 ~ 3 0 重量部程度、さらに好ましくは 3 ~ 2 5 重量部程度（特に、5 ~ 2 0 重量部程度）である。

【 0 0 5 2 】

また、難燃剤中のホスファゼン化合物とフェノール系樹脂との割合は、例えば、前者 / 後者 = 5 / 9 5 ~ 9 5 / 5 （重量比）程度、好ましくは 2 0 / 8 0 ~ 8 0 / 2 0 （重量比）程度、さらに好ましくは 3 0 / 7 0 ~ 7 0 / 3 0 （重量比）程度であり、6 0 / 4 0 ~ 8 0 / 2 0 （重量比）程度、好ましくは 5 0 / 5 0 ~ 7 5 / 2 5 （重量比）程度であってもよい。

【 0 0 5 3 】

本発明の難燃剤は、フェノール系樹脂を含有しているため、ポリアルキレンテレフタレート樹脂の分子量や機械的特性（強度、耐衝撃性など）の低下を抑制しながら、ポリアルキレンテレフタレート樹脂を難燃化できる。特に、ホスファゼン化合物をフェノール系樹脂と組み合わせて用いると、ホスファゼン化合物単独で用いる場合に比べて、ポリアルキレンテレフタレート樹脂を高度に難燃化できる。また、前記難燃剤は、ハロゲンを含有していないため、分解又は燃焼する際に、有毒ガスであるハロゲン化水素を発生する虞がなく、また、樹脂成形時に金型の腐食や樹脂の劣化を起こす虞がない。

【 0 0 5 4 】

樹脂組成物中の難燃剤の割合は、ポリアルキレンテレフタレート樹脂の特性を損わない限り特に制限されず、ポリアルキレンテレフタレート樹脂 1 0 0 重量部に対して、難燃剤 1 ~ 1 0 0 重量部、好ましくは 5 ~ 8 0 重量部程度、さらに好ましくは 5 ~ 6 0 重量部、特に 1 0 ~ 5 0 重量部程度である。難燃剤が 1 重量部未満では、難燃化が困難であり、1 0 0 重量部を超えると、樹脂組成物から得られる成形体の機械的強度や成形性を低下させる。

【 0 0 5 5 】

通常、ホスファゼン化合物とフェノール系樹脂との割合が、前者 / 後者 = 2 0

／ 8 0 ～ 8 0 ／ 2 0 （重量比）程度の難燃剤を、ポリアルキレンテレフタレート樹脂 1 0 0 重量部に対して、5 ～ 8 0 重量部用いる。

【 0 0 5 6 】

本発明のポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物は、必要に応じて、添加剤（例えば、他の難燃剤、炭化性樹脂、ドリッピング防止剤、酸化防止剤など）を含んでいてもよい。添加剤の含有量は、ポリアルキレンテレフタレート樹脂 1 0 0 重量部に対して、例えば、0 . 0 1 ～ 2 0 重量部、好ましくは、0 . 1 ～ 1 0 重量部程度である。また、炭化性樹脂の含有量は、ポリアルキレンテレフタレート樹脂 1 0 0 重量部に対して、0 ～ 1 0 0 重量部程度、好ましくは 1 ～ 8 0 重量部程度、さらに好ましくは 1 0 ～ 6 0 重量部程度であってもよい。

【 0 0 5 7 】

添加剤のうち、他の難燃剤としては、窒素含有難燃剤（メラミン、グアナミン、メラミンシアヌレート、グアナミンシアヌレートなど）、有機リン系難燃剤〔リン酸エステル（トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなど）、ポリリン酸エステル（ハイドロキノンビス（ジフェニルホスフェート）、レゾルシノールビス（ジキシリルホスフェート）、ビスフェノール A ビス（ジキシリルホスフェート）など〕、無機リン系難燃剤（樹脂などで被覆されていてもよい赤リン、リン酸塩など）、硫黄含有難燃剤、ケイ素含有難燃剤（（ポリ）オルガノシロキサンなど）、無機系難燃剤（金属酸化物、金属水酸化物など）などが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

炭化性樹脂としては、芳香族環を有する樹脂が挙げられる。このような芳香族環樹脂には、ポリカーボネート、ポリアリレート、フェノキシ樹脂、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィドなどが例示できる。これら炭化性樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【 0 0 5 9 】

ドリッピング防止剤としては、フッ素含有モノマーの単独又は共重合体、又は他の共重合性モノマーとの共重合体などのフッ素系樹脂が挙げられる。このようなフッ素系樹脂には、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエ

チレン、ポリビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、エチレンークロロトリフルオロエチレン共重合体などが例示できる。

【0060】

酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤（2，6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2，2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2，2'-チオビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4，4'-チオビス（6-tert-ブチル-m-クレゾール）、ペンタエリスリトール-テトラキス〔3-（3，5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕など）、アミン系酸化防止剤（ナフチルアミンなど）、リン系酸化防止剤（ホスファイト類（例えば、ビス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（2，6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイトなど）、ホスフォナイト類（例えば、テトラキス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）-4，4'-ビフェニレンジホスフォナイト）など）などが挙げられる。

【0061】

また、本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、他の添加剤、例えば、滑剤、離型剤、可塑剤、難燃助剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、帯電防止剤、分散剤、相溶化剤、抗菌剤などを含有していてもよい。

【0062】

また、樹脂組成物は、必要に応じて、充填剤（カオリン、マイカ、タルク、炭酸カルシウム、酸化チタン、ガラスフレーク、各種金属箔、ガラス繊維、カーボン繊維など）を含有していてもよい。充填剤の含有量は、ポリアルキレンテレフタレート樹脂100重量部に対して、5～100重量部程度、好ましくは10～80重量部程度である。

【0063】

本発明の樹脂組成物は、粉粒体混合物や熔融混合物であってもよく、ポリアルキレンテレフタレート樹脂と、難燃剤と、必要により添加剤とを慣用の方法で混

合することにより調製できる。

【 0 0 6 4 】

本発明の樹脂組成物は、溶融混練し、押出成形、射出成形、圧縮成形などの慣用の方法で成形できる。形成された成形品は、難燃性および成形加工性に優れているため、種々の用途に使用できる。例えば、電気・電子部品、機械機構部品、自動車部品などに好適に用いることができる。

【 0 0 6 5 】

【発明の効果】

本発明では、特定のホスファゼン化合物とフェノール系樹脂とを組み合わせた難燃剤を用いるため、ハロゲン系難燃剤を使用することなく、ポリアルキレンテレフタレート樹脂を難燃化できる。特に本発明では、難燃化されたポリアルキレンテレフタレート樹脂の特性が低下することがなく、ポリアルキレンテレフタレート樹脂を高度に難燃化できる。

【 0 0 6 6 】

【実施例】

以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【 0 0 6 7 】

実施例及び比較例では、ホスファゼン化合物として、下記のポリエステル樹脂、難燃剤（化合物、フェノール系樹脂）、および必要に応じて添加剤（窒素含有難燃剤、炭化性樹脂、酸化防止剤、ドリッピング防止剤）や充填剤を使用した。

【 0 0 6 8 】

[ポリアルキレンテレフタレート A]

A-1 : ポリブチレンテレフタレート [ジュラネックス、固有粘度 = 1. 0、ポリプラスチックス (株) 製]

A-2 : ポリブチレンテレフタレート [ジュラネックス、固有粘度 = 0. 7 5、ポリプラスチックス (株) 製]

A-3 : ポリエチレンテレフタレート (ベルペット EFG 1 0、鐘紡 (株) 製)

〔ホスファゼン化合物B〕

B-1～B-5：下記合成例1～5により得られたフェノキシホスファゼン化合物

〔フェノール系樹脂C〕

C-1：ノボラック樹脂〔タマノル759、荒川化学工業（株）製〕

C-2：ノボラック樹脂〔スミライトレジンPR-53195、住友デュレズ（株）製〕

〔窒素含有難燃剤D〕

D-1：メラミンシアヌレート〔MC610、日産化学工業（株）製〕

〔炭化性樹脂E〕

E-1：ポリカーボネート〔パンライトL1225、帝人化成（株）製〕

〔酸化防止剤F〕

F-1：ペンタエリスリトール-テトラキス〔3-（3，5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕〔イルガノックス1010、チバガイギー（株）製〕

F-2：ビス（2，6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト〔アデカスタブPEP36、アデカアーガス（株）製〕

F-3：テトラキス（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）-4，4'-ビフェニレンジホスフォナイト〔サンドスタブP-E PQ、サンド（株）製〕

〔ドリップング防止剤G〕

G-1：ポリテトラフルオロエチレン

〔充填剤H〕

H-1：ガラス繊維（直径10 μ m、長さ3mmのチョップドストランド）

合成例1（環状フェノキシホスファゼン化合物（B-1）の合成）

参考：H.R.Allcock著， " Phosphorus-Nitrogen Compounds" ， Academic Press, (1972)

ジクロロホスファゼンオリゴマー（3量体62重量%、4量体38重量%の混合体）1.0ユニットモル（115.9g）を含む20重量%クロロベンゼン溶液580gに、攪拌下、ナトリウムフェノラートのトルエン溶液を添加し、11

0℃で4時間反応することにより、環状のフェノキシホスファゼン化合物を得た。精製後の加水分解塩素は0.08重量%であった。

【0069】

合成例2（フェノキシホスファゼン化合物（B-2）の合成）

攪拌機、温度計及び還流冷却器を備えた1リットル四つ口フラスコにフェノール1.3モル（123.0g）と、テトラヒドロフラン500mLとを加え、均一に溶解した。次いで、25℃以下で金属ナトリウム27.6gを投入し、投入後、61℃～68℃で6時間攪拌を続けることによりナトリウムフェノレート溶液を調製した。

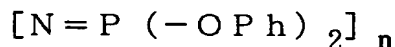
【0070】

0.5ユニットモル（58g）のジクロロホスファゼンオリゴマー（3量体59重量%、4量体12重量%、5量体及び6量体11重量%、7量体3重量%、8量体以上15重量%の混合体）を含む20重量%クロロベンゼン溶液290gが入った2リットル四つ口フラスコに、25℃以下で攪拌しながら前記ナトリウムフェノレート溶液を滴下した。滴下後、71～73℃で15時間攪拌反応した。反応終了後、反応混合物を濃縮し、500mLのクロロベンゼンに再溶解した後、5重量%NaOH水での洗浄を三回、5重量%硫酸での洗浄を1回、5重量%重曹水での洗浄を1回、水洗を二回行い、濃縮乾固して淡黄色のワックス状物108gを得た。

【0071】

生成物のGPC分析による重量平均分子量（Mw）はポリスチレン換算で810であり、TG/DTA分析による融解温度は103℃、分解開始温度は330℃、5%重量減少温度は347℃であった。また、残存塩素量（加水分解塩素：Hy-C1）は0.09重量%であり、隣並びにCHN元素分析値より、以下の化合物であることを確認した。

【0072】



合成例3（メタフェニレンによる架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物（B-3）の合成）

1. 1モル (103.5 g) のフェノール、1. 1モル (44.0 g) の水酸化ナトリウム、水50 g 及びトルエン500 mLの混合物を加熱還流し、水のみを系外に取り除くことにより、ナトリウムフェノラートのトルエン溶液を調製した。

【0073】

前記反応と並行し、2リットル四つ口フラスコ中で、0. 15モル (16.5 g) のレゾルシノール、1. 0モル (94.1 g) のフェノール、1. 3モル (31.1 g) の水酸化リチウム、水52 g 及びトルエン600 mLの混合物を加熱還流し、水のみを系外に取り除くことにより、レゾルシノールとフェノールのリチウム塩のトルエン溶液を調製した。このトルエン溶液に、攪拌下、30℃以下で、ジクロロホスファゼンオリゴマー (3量体62重量%、4量体12重量%、5量体及び6量体11重量%、7量体3重量%、8量体以上12重量%の混合体) 1. 0ユニットモル (115.9 g) を含む20重量%クロロベンゼン溶液580 gを滴下し、110℃で3時間攪拌反応した。この反応混合物に、前記ナトリウムフェノラートのトルエン溶液を添加し、110℃で4時間反応を続けた。

【0074】

反応終了後、反応混合物を3重量%水酸化ナトリウム水溶液1. 0 Lで3回洗浄し、次に、水1. 0 Lで3回洗浄した後、有機層を減圧下で濃縮した。得られた生成物を80℃、400 Pa以下で11時間加熱真空乾燥して、209 gの白色粉末を得た。

【0075】

得られた架橋フェノキシホスファゼン化合物の加水分解塩素は0. 08重量%、重量平均分子量 (Mw) はポリスチレン換算 (GPC分析による) で1080であり、リン含有率並びにCHN元素分析値より最終物の組成は、 $[N = (-O-m-Ph-O-)_{0.15} (-O-Ph)_{1.7}]$ であった。TG/DTA分析では明確な融点は示さず、分解開始温度は304℃、5%重量減少温度は311℃であった。また、アセチル化法によって残存ヒドロキシル基の定量を行った結果、検出限界 (サンプル1 g当たりのヒドロキシ当量として： 1×10^{-6} 当量/g 以

下) 以下であった。

【0076】

合成例4 (2, 2-ビス(p-オキシフェニル) イソプロピリデン基による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物(B-4)の合成)

フェノール0.7モル(65.9g)及びトルエン500mLが入った1リットル四つ口フラスコに、攪拌下、内部の液温を25℃に保ちつつ、細かく裁断した金属ナトリウム0.65グラム原子(14.9g)を投入した。投入後77℃～113℃で金属ナトリウムが完全に消失するまで8時間攪拌を継続した。

【0077】

前記反応と並行し、ビスフェノール-A 0.25モル(57.1g)、フェノール1.1モル(103.5g)及びテトラヒドロフラン(THF)800mLが入った3リットル四つ口フラスコに、攪拌下、内部の液温を25℃以下に保ちつつ、細かく裁断した金属リチウム1.6グラム原子(11.1g)を投入した。投入後、61℃～68℃で金属リチウムが完全に消失するまで、8時間攪拌を継続した。このスラリー溶液に、攪拌下、内部の液温を20℃以下に保ちつつ、ジクロロホスファゼンオリゴマー(濃度:37重量%、クロロベンゼン溶液313g、組成:3量体75重量%、4量体17重量%、5量体及び6量体6重量%、7量体1重量%、8量体以上1重量%の混合体)1.0ユニットモル(115.9g)を1時間かけて滴下し、80℃で2時間反応した。次いで攪拌下、内部の液温を20℃に保ちつつ、別途調製した前記ナトリウムフェノレート溶液を1時間かけて添加し、80℃で5時間反応をした。

【0078】

反応終了後、反応混合物を濃縮してTHFを除き、新たにトルエン1Lを添加した。このトルエン溶液を2重量%NaOH水溶液1Lで3回洗浄、次に水1.0Lで3回洗浄した後、有機層を減圧下で濃縮した。得られた生成物を80℃、400Pa以下で11時間加熱真空乾燥して、229gの白色粉末を得た。

【0079】

上記で得られた架橋フェノキシホスファゼン化合物の加水分解塩素は0.07重量%、リン含有率並びにCHN元素分析値より最終物の組成は、[N=P(-

$\text{O}-\text{Ph}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Ph}-\text{O}-$ $_{0.25}$ $(-\text{O}-\text{Ph})_{1.50}$]であった。重量平均分子量 (Mw) はポリスチレン換算 (GPC分析による) で 1130 であり、TG/DTA 分析では明確な融点は示さず、分解開始温度は 308℃、5% 重量減少温度は 313℃であった。また、アセチル化法によって残存ヒドロキシ基の定量を行った結果、検出限界 (サンプル 1 g 当たりのヒドロキシ当量として: 1×10^{-6} 当量/g 以下) 以下であった。

【0080】

合成例 5 (4, 4' -スルホニルジフェニレン (ビスフェノール-S 残基) による架橋構造を有するフェノキシホスファゼン化合物 (B-5) の合成)

フェノール 0.4 モル (37.6 g) 及び THF 500 mL が入った 1 リットル四つ口フラスコに、攪拌下、内部の温度を 25℃ に保ちつつ、細かく裁断した金属ナトリウム 0.4 グラム原子 (9.2 g) を投入した。投入終了後 65℃ ~ 72℃ で金属ナトリウムが完全に消失するまで 5 時間攪拌を続けた。

【0081】

前記反応と並行し、フェノール 1.70 モル (160.0 g) とビスフェノール-S 0.05 モル (12.5 g) とのテトラヒドロフラン (THF) 500 mL 溶液が入った 1 リットルの四つ口フラスコに、25℃ 以下で金属ナトリウム 1.8 グラム原子 (41.4 g) を投入した。投入後、1 時間かけて 61℃ まで昇温し、61~68℃ で 6 時間攪拌を継続し、ナトリウムフェノラート混合溶液を調製した。この溶液をジクロロホスファゼンオリゴマー (3 量体 62 重量%、4 量体 12 重量%、5 量体及び 6 量体 11 重量%、7 量体 3 重量%、8 量体以上 12 重量% の混合体) 1.0 ユニットモル (115.9 g) を含む 20 重量% クロロベンゼン溶液 580 g に、攪拌下、25℃ 以下に冷却しながら滴下し、71~73℃ で 5 時間攪拌反応した。次いで、先に調製した前記ナトリウムフェノラート混合溶液を滴下し、71~73℃ で 3 時間反応を継続した。

【0082】

反応終了後、反応混合物を濃縮し、クロロベンゼン 500 mL に再溶解し、5 重量% NaOH 水での洗浄を 3 回、5 重量% 硫酸での洗浄を 1 回、5 重量% 重曹水での洗浄を 1 回、水洗を 3 回行い、濃縮乾固して淡黄色のワックス状物 218

gを得た。

【0083】

上記で得られた架橋フェノキシホスファゼン化合物の加水分解塩素は0.01重量%以下であり、リン含有率並びにCHN元素分析値より、この物の組成はほぼ $[N=P(-O-Ph-SO_2-Ph-O-)_{0.05}(-O-Ph)_{1.90}]$ と決定した。重量平均分子量(Mw)はポリスチレン換算で1080であり、TG/DTA分析による融解温度は103℃、分解開始温度は320℃、5%重量減少温度は334℃であった。また、アセチル化法によって残存ヒドロキシル基の定量を行った結果、検出限界(サンプル1g当たりのヒドロキシ当量として： 1×10^{-6} 当量/g以下)以下であった。

【0084】

実施例1～12及び比較例1～11

ポリアルキレンテレフタレートAに、ホスファゼン化合物B、フェノール系樹脂C、窒素含有難燃剤D、炭化性樹脂E、酸化防止剤F、ドリップング防止剤G、充填剤Hなどを表1～表4の割合で混合し、ラボプラストミル(東洋精機(株)製)を用いて240℃(実施例1～6、8～9、及び比較例1～8、10の場合)又は270℃(ポリカーボネートを添加した実施例7及び比較例9の場合；ポリエチレンテレフタレートを添加した実施例10～12及び比較例11の場合)で5分間混練し、組成物を得た。このポリアルキレンテレフタレート樹脂組成物を小型成形機で射出成形し、燃焼試験用の成形品(77mm×9.5mm×3mm)を作製し、UL94に準拠して燃焼性を評価した。

【0085】

結果を表1～表4に示す。

【0086】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
ポリアリレート樹脂 A 重量部	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
ホスファゼン化合物 B 重量部	B-1 20	B-2 15	B-3 15	B-4 15	B-5 20	B-5 15
難燃化樹脂 C 重量部	C-1 15	C-1 15	C-2 15	C-2 15	C-2 15	C-2 15
他の難燃剤 D 重量部	—	D-1 7	D-1 7	D-1 7	—	D-1 7
炭化性樹脂 E 重量部	—	—	—	—	—	—
酸化防止剤 F 重量部	F-1 0.15	F-1 F-2 0.15 0.15	F-1 F-3 0.15 0.15	F-1 F-3 0.15 0.15	F-1 F-2 0.15 0.15	F-1 F-3 0.15 0.15
ドリップング防止剤 G 重量部	G-1 0.7	G-1 0.7	G-1 0.7	G-1 0.7	G-1 0.7	G-1 0.7
充填剤 H 重量部	—	—	—	—	—	—
UL94 燃焼試験	V-1	V-0	V-0	V-0	V-1	V-0

【0087】

【表 2】

表 2

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12
ポリアリレート樹脂 A 重量部	A-1 100	A-2 100	A-2 100	A-3 100	A-1 A-3 70 30	A-2 A-3 70 30
ホスファゼン化合物 B 重量部	B-5 20	B-3 20	B-5 20	B-3 15	B-5 15	B-5 20
難燃化樹脂 C 重量部	C-2 10	C-2 20	C-2 20	C-2 15	C-2 15	C-2 20
他の難燃剤 D 重量部	D-1 10	D-1 10	D-1 10	D-1 7	D-1 7	D-1 10
炭化性樹脂 E 重量部	E-1 30	—	—	—	—	—
酸化防止剤 F 重量部	F-1 F-3 0.2 0.2	F-1 F-3 0.2 0.2	F-1 F-3 0.2 0.2	F-1 F-3 0.2 0.2	F-1 F-3 0.15 0.15	F-1 F-3 0.2 0.2
ドリンピング防止剤 G 重量部	G-1 1.0	G-1 1.0	G-1 1.0	G-1 1.0	G-1 1.0	G-1 1.0
充填剤 H 重量部	—	H-1 65	H-1 65	—	—	H-1 65
UL94 燃焼試験	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0

【0088】

【表 3】

表 3

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
ポリアリレート樹脂 A 重量部	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-1 100
ホスファゼン化合物 B 重量部	—	B-1 15	B-2 15	B-3 15	B-4 15	B-5 15
難燃化樹脂 C 重量部	—	—	—	—	—	—
他の難燃剤 D 重量部	—	—	—	—	—	—
炭化性樹脂 E 重量部	—	—	—	—	—	—
酸化防止剤 F 重量部	F-1 0.15	F-1 0.15	F-1 F-2 0.15 0.15	F-1 F-3 0.15 0.15	F-1 F-3 0.15 0.15	F-1 F-3 0.15 0.15
ドリップピング防止剤 G 重量部	G-1 0.7	G-1 0.7	G-1 0.7	G-1 0.7	G-1 0.7	G-1 0.7
充填剤 H 重量部	—	—	—	—	—	—
UL 94 燃焼試験	HB 以下	HB 以下	HB 以下	HB 以下	HB 以下	HB 以下

【0089】

【表 4】

表 4

	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
ポリアルキレンテレフタレート樹脂 A 重量部	A-1 100	A-1 100	A-1 100	A-2 100	A-3 100
ホスファゼン化合物 B 重量部	—	—	—	—	—
難燃化樹脂 C 重量部	C-2 15	C-2 15	C-2 10	C-2 20	C-2 15
他の難燃剤 D 重量部	—	D-1 7	D-1 10	D-1 10	D-1 7
炭化性樹脂 E 重量部	—	—	E-1 30	—	—
酸化防止剤 F 重量部	F-1 F-3 0.15 0.15	F-1 F-3 0.15 0.15	F-1 F-3 0.2 0.2	F-1 F-3 0.2 0.2	F-1 F-3 0.2 0.2
ドリップング防止剤 G 重量部	G-1 1.0	G-1 1.0	G-1 1.0	G-1 1.0	G-1 1.0
充填剤 H 重量部	—	—	—	H-1 65	—
UL94 燃焼試験	HB 以下	HB 以下	HB 以下	HB 以下	HB 以下

【0090】

表 1 ～ 表 4 から明らかなように、実施例のポリアルキレンテレフタレートは、高度に難燃化されている。

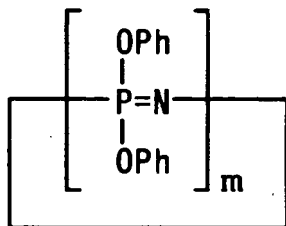
【書類名】 要約書

【要約】

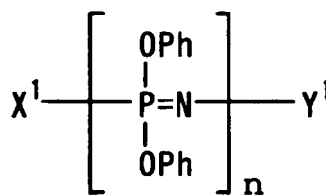
【課題】 ポリアルキレンテレフタレート樹脂を、特性を低下させることなく、高度に難燃化する。

【解決手段】 フェノール系樹脂とホスファゼンとで構成された難燃剤を用いて、ポリアルキレンテレフタレート樹脂（ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど）を難燃化する。前記ホスファゼン化合物は、下記式（1）及び／又は下記式（2）で表される化合物、及び／又はこれらの化合物がフェニレン基や式（3）で表される架橋基で架橋された化合物である。ホスファゼン化合物とフェノール系樹脂との割合（ホスファゼン化合物／フェノール系樹脂）は、20／80～80／20（重量比）程度であってもよい。

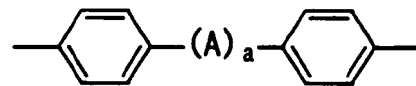
【化1】



(1)



(2)



(3)

（式中、 X^1 は基 $-\text{N}=\text{P}(\text{OPh})_3$ 、 $-\text{N}=\text{P}(\text{O})\text{OPh}$ を、 Y^1 は基 $-\text{P}(\text{OPh})_4$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OPh})_2$ を示し、Aは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ などを示す。）

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [390006323]

1. 変更年月日 1990年10月22日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中心区安土町2丁目3番13号
氏 名 ポリプラスチック株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000206901]

1. 変更年月日 1990年 8月21日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号

氏 名 大塚化学株式会社